

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053693

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 007 289.2
Filing date: 14 February 2004 (14.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 February 2005 (07.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 007 289.2
Anmeldetag: 14. Februar 2004
Anmelder/Inhaber: Oxeno Olefinchemie GmbH,
45772 Marl, Westf/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Olefinen
mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen
IPC: C 07 C 6/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Verfahren zur Herstellung von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Olefinen oder Olefingemischen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen durch eine vierstufige Synthese aus einem oder mehreren Olefin(en) mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Olefine mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sind begehrte Einsatzstoffe in der chemischen Industrie. Aus ihnen können beispielsweise durch Hydroformylierung um ein Kohlenstoffatom längere Aldehyde gewonnen, die ihrerseits wieder für wichtige technische Produkte Einsatz finden. Beispiele für die Verwendung von Aldehyden ist die Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen und deren Umsetzung mit Carbonsäuren zu Estern. So führt beispielsweise die Veresterung von C₉-Alkoholen mit Phthalsäureanhydrid zu Diisononylphthalaten, die sehr begehrte Weichmacher in der kunststoffverarbeitenden Industrie sind. Ein technisch wichtiges Verfahren, welches angewendet wird, ist außerdem die Oxidation der Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren, die unter anderem zu öllöslichen Metallsalzen umgesetzt werden können. Diese werden beispielsweise als Trocknungsbeschleuniger für Lacke (Sikkative) oder Stabilisatoren für PVC eingesetzt. Weiterhin dienen Alkohole, insbesondere C₁₃-Alkohole, als Vorstufe für Tenside.

Eine weitere beispielhafte technische Anwendung ist die Umsetzung von Olefinen unter Katalyse von starken Säuren mit Kohlenmonoxid und Wasser zu den um ein Kohlenstoffatom längeren Carbonsäuren, die unter dem Namen KOCH-Reaktion Eingang in die Literatur gefunden hat. Dabei werden tertiäre verzweigte Carbonsäuregemische erhalten, die wegen ihrer verzweigten Natur wiederum sehr gut zur Herstellung der zuvor erwähnten Metallsalze geeignet sind. Ein besonders wichtige Verwendung der tertiären Carbonsäuren ist die Umsetzung mit Acetylen zu Vinylestern, die als Comonomere zur inneren Weichmachung von Polymeren dienen. Copolymere von Vinylestern tertiärer Carbonsäuren mit Vinylacetat sind beispielsweise die Basis für wasserdispergierbare umweltfreundliche Farben und Lacke und energiesparende Wärmeschutzputze von Gebäuden.

Von den oben genannten Verwendungen der C₈- bis C₁₂-Olefine ist deren Nutzung zur Her-

stellung von Weichmacheralkoholen die bedeutendste.

Olefine mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen können durch Oligomerisierung von Ethylen, Propylen oder Gemischen davon gewonnen werden. Dabei entsteht als primäres Produkt ein
5 Gemisch von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl. Aus diesen Gemischen können die gewünschten Olefine abgetrennt werden. Die unerwünschten Olefine mit einer niedrigeren oder höheren Anzahl an Kohlenstoffatomen, können nur durch mehrstufige Synthesen in die Zielolefine umgewandelt werden. Nachteilig für die Herstellung von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen auf diesem Weg ist der hohe Preis für Ethylen und/oder Propylen.

10 Olefine mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen können auch durch Dimerisierung von Olefinen oder Olefingemischen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen gewonnen werden. Insbesondere hat die Dimerisierung von C₄-Olefinen zu Gemischen isomerer Octene große technische Bedeutung.

15 Für die technische Dimerisierung von Olefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen gibt es im Wesentlichen drei Verfahren, die sich durch die verwendeten Katalysatorsysteme unterscheiden. Lange bekannt ist die Oligomerisierung an sauren Katalysatoren (Verfahren A), wobei technisch z. B. Zeolithe oder Phosphorsäure auf Träger eingesetzt werden. Hierbei werden Isomerengemische von verzweigten Olefinen erhalten, die im wesentlichen
20 Dimethylhexene darstellen (WO 92/13818). Ein ebenfalls weltweit ausgeübtes Verfahren ist die Oligomerisierung mit löslichen Ni-Komplexen, bekannt als DIMERSOL-Verfahren (Verfahren B) (B. Cornils, W.A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, Seiten 261 - 263, Verlag Chemie 1996). Schließlich ist noch die Oligomerisierung an Nickel-Festbett-Katalysatoren zu erwähnen, wie z. B. das Verfahren der
25 OXENO Olefinchemie GmbH. Das Verfahren hat Eingang in die Literatur als OCTOL-Prozeß (Verfahren C) (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1), Seite 31-33; J. Schulze, C₄-Hydrocarbons and Derivates, Springer Verlag, Berlin 1989, Seiten 69 - 70) gefunden.

Selbst wenn man von einem reinen Olefin oder einem Olefingemisch, bei dem sich die einzel-
30 nen Olefine nur durch die Lage der Doppelbindung und deren Konfiguration unterscheiden, ausgeht, erhält man bei der Dimerisierung keinen reinen Stoff, sondern ein Gemisch von

vielen Strukturisomeren, die sich ihrerseits wieder aus praktisch allen Doppelbindungsisomeren in unterschiedlichen Anteilen zusammensetzen, wobei viele Doppelbindungsisomeren noch zusätzlich eine cis/trans-Isomerie zeigen. Diese Konstitutions- und Konfigurationsisomere können je nach Herstellungsverfahren in unterschiedlichen Anteilen vorliegen.

Wird beispielsweise Dibuten ausgehend von Raffinat II (C₄-KW-Fraktion ohne Butadien und Isobuten) oder Raffinat III (Raffinat II nach vollständiger oder teilweiser Abtrennung von 1-Buten) hergestellt, erhält man Olefingemische von im Wesentlichen unverzweigten, einfach verzweigten und zweifach verzweigten Grundstrukturen. Die folgenden Daten dienen nur der Orientierung, da je nach Verfahrensbedingungen wechselnde Anteile der einzelnen Strukturgruppen erhalten werden.

Ein Maß für den Verzweigungsgrad ist der Isoindex. Er ist definiert durch die Anzahl der Verzweigungen pro Molekül. Demnach haben lineare Octene (n-Octene) einen Isoindex von 0, Methylheptene einen von 1 und Dimethylhexene einen von 2. Bei der Berechnung des Isoindex von Gemischen sind die Massenanteile der einzelnen Verbindungsgruppen zu berücksichtigen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Dimerisierungsgemische (Dibutene) ausgehend von Raffinat III in Abhängigkeit vom ausgeübten Verfahren.

	Verfahren A Zeolithkatalyse	Verfahren B Dimersol	Verfahren C Octol
n-Octene	~ 0 %	~ 6 %	~ 13 %
3-Methyl-Heptene	~ 5 %	~ 59 %	~ 62 %
3,4-Dimethylhexene	~ 70 %	~ 34 %	~ 24 %
Sonstige C ₈ -Olefine	~ 25 %	~ 1 %	~ 1 %
Isoindex	>1,9	≅1,29	≅1,12

Werden an Stelle von Raffinat II oder Raffinat III andere noch Isobuten enthaltende C₄-Schnitte wie das Raffinat I eingesetzt, werden darüber hinaus eine Fülle weiterer, noch

verzweigterer Strukturen gebildet, im wesentlichen Trimethylhexene wie 2,2,4-Trimethyl-Pentene, 2,2,3-Trimethyl-Pentene, 2,3,4 Trimethyl-Pentene, 2,3,3-Trimethyl-Pentene und andere mehr. Solche Dibutene mit einem Isoindex von größer 2 sind auch unter dem Namen "Codibutylen" bekannt.

5

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der beispielsweise aus Dibuten hergestellten Folgeprodukte sind oftmals von der Zusammensetzung und insbesondere vom Verzweigungsgrad des eingesetzten Olefins abhängig. Dies kann ganz extreme Formen annehmen, wie an folgenden Beispielen zu erkennen ist.

10

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von Dibutenen ist die Herstellung von C₉-Alkoholen, die ihrerseits mit Carbonsäuren verestert werden. So erhält man aus Dibuten Isononanolgemische und durch deren Veresterung mit Phthalsäureanhydrid Isononylphthalate, welches als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt werden.

15

Der Verzweigungsgrad der Isononylketten der Phthalate steht in einem engen Zusammenhang mit dem Verzweigungsgrad des eingesetzten Olefins, so dass die Eigenschaften der Phthalate wesentlich durch die Struktur des eingesetzten Olefingemisches mitbestimmt sind.

20 **Tabelle 2:** Vergleich typischer dynamischer Viskositäten technisch eingesetzter Nonylphthalate, mit

Co-HD: Klassisches Kobalt-Hochdruckverfahren, 200 - 300 bar, 140 - 180 °C

Rh-HD: Rhodium-Hochdruckverfahren, 150 - 300 bar, 120 - 130 °C, unmodifizierter oder mit Triphenylphosphinoxid modifizierter Rhodiumkatalysator

Rohstoff	Oligomerisie- rungsverfahren	Hydroformylie- rungsverfahren	Viskositäten der Isononylphthalate (20 °C)
Raffinat I	A	Co-HD	≈165 mPa s
Raffinat II oder III	A	Co-HD	116 - 120 mPa s
Raffinat II oder III	B oder C	Co-HD	70 - 85 mPa s
Raffinat II oder III	B oder C	Rh-HD	90 - 100 mPa s

25

Im Markt werden als Weichmacher bevorzugt (Iso-)Nonylphthalate mit niedriger Viskosität, insbesondere mit einer Viskosität von unter 85 mPa*s, verlangt. Nonylphthalate mit einer solchen Viskosität können nur aus Nonanolen hergestellt werden, die aus C₄-Schnitten, die weniger als 5 Massen-% Isobuten bezogen auf die C₄-Olefinfraktion enthalten, und
5 üblicherweise durch Dimerisierung nach Verfahren B oder C gewonnen werden.

In technischen C₄ bis C₆-Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere in C₄- oder C₅-Schnitten aus Olefincrackern, liegen lineare und verzweigte Olefine nebeneinander vor. Die Abtrennung der verzweigten Olefine ist aufwändig und meistens nur nach Derivatisierung möglich. So
10 wird beispielsweise Isobuten nach Umsetzung mit Methanol als MTBE aus einem C₄-Schnitt abgetrennt.

Die Verwendung von tertiären Ethern, insbesondere MTBE, als Octanzahlverbesserer in Ottokraftstoffen wird wegen einer möglichen Grundwasserkontamination zunehmend kritisch
15 gesehen, beispielsweise wird der Zusatz von MTBE in Ottokraftstoffen demnächst in Kalifornien verboten. Es ist nicht auszuschließen, dass auch in anderen Staaten die Verwendung von tertiären Ethern eingeschränkt werden könnte.

Um die Rohstoffbasis für C₈- bis C₁₂-Olefine, die für die Herstellung von Weichmacher- oder
20 Tensidalkoholen besonders gut geeignet sind, zu vergrößern und die Menge an Kopplungsprodukte, deren zukünftige Vermarktung unsicher ist, zu verringern, bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zu entwickeln, das auch die in den technischen Gemischen vorliegenden verzweigten C₄- bis C₆-Olefine nutzt.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Umsetzung von einem oder mehreren linearen und/oder verzweigten Olefin(en) zu einem oder mehreren Olefine(n) mit C-Zahlen, die der Summe der C-Zahlen von zwei gleichen oder unterschiedlichen im Einsatzgemisch vorliegenden Olefine entspricht, durch eine mehrstufige Synthese erreicht werden kann, die folgende Reaktionsschritte umfasst:

- 30 a) Hydroformylierung des Ausgangsolefins oder der Ausgangsolefine,
b) Hydrierung des/der im Reaktionsschritt a) entstandenen Aldehyds/Aldehyde zu dem/den

entsprechenden Alkohol(en),

c) Wasserabspaltung aus dem/den im Verfahrensschritt b) entstandenen Alkohol(en) zu dem/den entsprechenden 1-Olefin(en) und

5 d) Metathese der/des im Schritt (c) entstandenen 1-Olefins/1-Olefine unter Ethylenabspaltung zu einem oder mehreren Olefin(en) mit C-Zahlen, die der um zwei verminderten Summe der Anzahl an Kohlenstoffatomen von zwei gleichen oder unterschiedlichen miteinander reagierenden Olefinen entspricht.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von einem oder mehreren Olefin(en) mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aus einem oder mehreren Olefin(en) mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen durch eine vierstufige Synthese, dadurch gekennzeichnet, dass

a) im ersten Reaktionsschritt das Einsatzolefin oder Einsatzolefingemisch hydroformyliert wird,

15 b) der/die im ersten Reaktionsschritt a) erhaltenen Aldehyd(e) zu dem/den entsprechenden Alkohol(en) hydriert wird/werden,

c) aus dem/den im zweiten Reaktionsschritt erhaltenen Alkohol(en) durch Wasserabspaltung ein oder mehrere 1-Olefin(e) hergestellt wird/werden und

20 d) aus dem/den im dritten Reaktionsschritt anfallenden 1-Olefin(en) durch Metathese unter Ethylenabspaltung ein oder mehrere Olefin(e) gewonnen wird/werden.

25 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Gemisch, welches zumindest ein Olefin mit 8 bis 12 Kohlenwasserstoffatomen aufweist, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie die Verwendung des Gemisches zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden, insbesondere zur Herstellung von Weichmacheralkoholen und besonders zur Herstellung von Isononanol.

30 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren liegt darin, dass sowohl lineare als auch verzweigte Olefine mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ihre Gemische zur Herstellung von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden können. Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zielolefine können endständig hydroformyliert

werden und ergeben nach Hydrierung der Aldehyde primäre Alkohole mit 9 bis 13 C-Atomen, die sich insbesondere für die Herstellung von Weichmachern und Tensiden eignen. Da im Gegensatz zu üblichen Verfahren im erfindungsgemäßen Verfahren auch verzweigte Olefine oder Gemische mit verzweigten Olefinen zur Herstellung von C₈-C₁₂-Olefinen mit 5 innenständigen Doppelbindungen eingesetzt werden können, verbreitert sich die Rohstoffbasis zur kostengünstigen Herstellung entsprechender Alkohole mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen. Diese können als Weichmacheralkohole z. B. zur Herstellung von Phthalate, die sich durch niedrige Viskosität auszeichnen, verwendet werden.

10 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aus Olefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen besteht darin, dass im Gegensatz zu einem Verfahren, bei dem ein Di- oder Trimerisierungsschritt von Olefinen vorhanden ist, der zur Bildung von Nebenprodukten mit höheren Kohlenstoffatom-Zahlen, wie z. B. Tri- oder Oligomeren führt, solche unerwünschten Nebenprodukte nicht anfallen.

15 Die Erfindung macht sich die an sich bekannten Verfahren der Hydroformylierung, Hydrierung, Wasserabspaltung und Metathese zu nutze. Durch die erfindungsgemäße Verkettung der einzelnen Reaktionsschritt zu einem Verfahren zur Herstellung von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aus Olefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen werden die 20 genannten Vorteile erzielt.

Der erfindungsgemäße Verfahren und die mit ihm hergestellten Produkte werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder 25 Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Zum besseren Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Verfahrensschritte a) bis d) zusätzlich an Hand 30 einer erfindungsgemäßen Behandlung eines C₄-Olefine aufweisenden Kohlenwasserstoffstroms erläutert, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung zumindest eines Olefins mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aus zumindest einem Olefin mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen durch eine vierstufige Synthese, zeichnet sich dadurch aus, dass

- 5 a) in einem im ersten Verfahrensschritt das zumindest eine Einsatzolefin hydroformyliert wird,
- b) der im ersten Schritt a) erhaltenen zumindest eine Aldehyd in einem zweiten Verfahrensschritt zu dem entsprechenden Alkohol hydriert wird,
- c) aus dem im zweiten Verfahrensschritt b) erhaltenen zumindest einem Alkohol durch
10 Wasserabspaltung zumindest ein 1-Olefin hergestellt wird und
- d) aus dem im dritten Verfahrensschritt c) erhaltenen zumindest einem 1-Olefin(en) durch Metathese unter Ethylenabspaltung zumindest ein Olefin gewonnen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, dass nur ein Olefin eingesetzt
15 oder aber eine Mischung von Olefinen eingesetzt wird. Insbesondere kann ein Gemisch von Olefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden und entsprechend ein Gemisch von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Kohlenwasserstoffgemische
20 eingesetzt, die Monoolefine mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisen, jedoch vorzugsweise praktisch frei sind von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Dienen oder Acetylderivaten. Es können im erfindungsgemäßen Verfahren Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt werden, die Olefine mit drei unterschiedlichen Kohlenstoffatom-Zahlen, die Olefine mit zwei unterschiedlichen Kohlenstoffatom-Zahlen oder Olefine mit gleicher
25 Kohlenstoffatom-Zahl aufweisen.

Die Olefine selbst bzw. die Olefine aufweisenden Kohlenwasserstoffgemische, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, können aus den unterschiedlichsten Quellen stammen. Olefine mit 6 C-Atomen sind beispielsweise in Leichtsiederfraktionen, die
30 bei der Aufarbeitung von Erdöl anfallen, enthalten. Eine Quelle für Olefine mit 5 Kohlenstoffatomen ist der C₅-Schnitt aus Olefincrackern.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Kohlenwasserstoffe mit 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Die bedeutendste Quelle für C₄-Olefine ist der C₄-Schnitt des Crackbenzins aus Steamcrackern. Daraus wird nach Extraktion(sdestillation) des Butadiens
5 oder dessen Selektivhydrierung zu einem n-Butengemisch ein Kohlenwasserstoffgemisch (Raffinat I oder hydriertes Crack-C₄) hergestellt, das Isobuten, 1-Buten und die beiden 2-Butene enthält. Ein anderer Rohstoff für C₄-Olefine ist der C₄-Schnitt aus FCC-Anlagen, der wie oben beschrieben aufgearbeitet werden kann. C₄-Olefine, hergestellt durch Fischer-Tropsch-Synthese, sind nach Selektivhydrierung des darin enthaltenen Butadiens zu n-
10 Butenen ebenfalls ein geeigneter Einsatzstoff. Darüber hinaus können Olefingemische, die durch Dehydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffen oder durch Metathesereaktionen erhalten werden, oder andere technische Olefinströme geeignete Einsatzstoffe sein.

Wegen des häufig sehr hohen Trennaufwands werden die im als Einsatzgemisch
15 einzusetzenden technischen Gemisch vorliegenden Olefine im Allgemeinen nicht getrennt, sondern die Gemische werden direkt in der Verfahrensstufe a) eingesetzt.

Verfahrensstufe a)

Die Hydroformylierung aller Olefine im Reaktionsgemisch kann in einer Stufe erfolgen. Dazu
20 wird ein Katalysator benötigt, der vermag, Olefine mit unterschiedlicher Lage der Doppelbindung und/oder Anzahl der Verzweigungen zu hydroformylieren. Katalysatoren, die dafür geeignet sind, bewirken aber meistens nur eine geringe Selektivität für die Bildung von Produkten (Aldehyde, Alkohole, Formiate), die durch endständige Hydroformylierung entstanden sind, und/oder eine zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit für ein technisches Verfahren.

25 Wenn die Endprodukte (Olefine mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen) hauptsächlich als Vorstufe für Weichmacheralkohole und Tensidalkohole genutzt werden sollen, ist es zweckmäßig, die Hydroformylierung derart durchzuführen, dass ein hoher Anteil an Produkten, die durch endständige Hydroformylierung entstanden sind, gewonnen wird; denn nur die endständig hydroformylierten Produkte weisen den gleichen Verzweigungsgrad wie ihre Ausgangsolefine
30 auf, bei mittelständiger Hydroformylierung dagegen erhöht sich der Verzweigungsgrad des

entstandenen Produkts um 1.

Die in einem technischen Gemisch vorliegenden Olefine unterscheiden sich in ihrer Reaktivität bei der Hydroformylierung beträchtlich. Im Allgemeinen sind Olefine mit endständigen Doppelbindungen reaktiver als Olefine mit mittelständigen Doppelbindungen und lineare Olefine reaktiver als verzweigte. Speziell im Falle der C₄-Olefine gilt, 1-Buten ist reaktiver als Isobuten und Isobuten ist reaktiver als die beiden 2-Butene. Diese unterschiedliche Reaktivität kann genutzt werden, um einen hohen Anteil an Produkten, die durch endständige Hydroformylierung entstanden sind, zu gewinnen, d. h., aus 1-Buten soll hauptsächlich Valeraldehyd und nicht 2-Methylbutanal, aus Isobuten 3-Methylbutanal und nicht 2,2-Dimethylpropanal sowie aus den beiden 2-Butenen möglichst viel Valeraldehyd (Pentanal) und wenig 2-Methylbutanal entstehen.

Da es bislang keinen Katalysator gibt, der simultan mit zufriedenstellender Geschwindigkeit sowohl die Umsetzung von 1-Buten als auch von Isobuten und den 2-Butenen zu Produkten, die durch endständige Hydroformylierung entstanden sind, bewirkt, wird die Hydroformylierung vorzugsweise zumindest zweistufig durchgeführt.

In einer ersten Stufe wird die Hydroformylierung mit einem geeigneten Katalysator unter Bedingungen vorgenommen, bei denen nur α -Olefine (1-Buten, Isobuten), jedoch nicht die 2-Butene zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Dabei werden die Bedingungen derart gewählt, dass 1-Buten möglichst selektiv zu Valeraldehyd und Isobuten möglichst selektiv zu 3-Methylbutanal umgesetzt wird. Als Katalysatoren werden beispielsweise Verbindungen eingesetzt, die Rhodium und triorganische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphine als Liganden aufweisen. Die Umsetzung kann in homogener Phase (analog dem UCC-Verfahren EP 0 562 451) oder in heterogener Phase (analog dem Rhone-Poulenc-Ruhrchemie-Verfahren DE 026 27 354, EP 0 562 451) durchgeführt werden. Wegen der leichteren Katalysatorabtrennung wird diese erste Stufe des Verfahrensschrittes a) bevorzugt gemäß dem zweiten Verfahren durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen betragen bevorzugt von 70 bis 150 °C, vorzugsweise von 100 bis 130 °C. Die Verfahrensdrücke betragen vorzugsweise von 2 bis 20 MPa, bevorzugt von 3 bis 6 MPa.

Optional kann die Hydroformylierung der 1-Olefine im Mehrphasensystem, wobei Edukt, Produkt und Synthesegas in einer kontinuierlichen Katalysatorphase dispergiert sind, unter hohen Leerrohrgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Solche Verfahren werden
5 beispielsweise in DE 199 25 384 A1 und DE 199 57528 A1 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich verwiesen wird.

Die Hydroformylierung der 1-Olefine kann einstufig oder zweistufig durchgeführt werden. Bei der zweistufigen Hydroformylierung wird im ersten Reaktor vorwiegend 1-Buten und im
10 zweiten Reaktor hauptsächlich Isobuten umgesetzt. In beiden Reaktoren können die gleichen Katalysatoren oder unterschiedliche eingesetzt werden. Bei Verwendung gleicher Katalysatoren ist eine gemeinsame Katalysatoraufarbeitung möglich.

Nach der gerade beschriebenen Hydroformylierung von 1-Buten und Teilen des Isobutens in
15 der ersten Stufe des Verfahrensschrittes a) verbleiben im Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch die 2-Butene und gegebenenfalls Isobuten und höchstens Spuren von 1-Buten. Dieses Gemisch kann als solches unter Verwendung eines anderen Katalysatorsystems oder nach Auftrennung in zwei Fraktionen, von denen eine Isobuten und die andere die beiden 2-Butene enthält, hydroformyliert werden. Bevorzugt wird das Gemisch aufgetrennt und die Isobuten
20 aufweisende Fraktion und die 2-Butene aufweisende Fraktion werden getrennt hydroformyliert.

Optional wird die Fraktion, die als Olefine hauptsächlich 2-Butene enthält, zu überwiegend C₈-Olefinen oligomerisiert. Dies erfolgt mit Hilfe von Nickel-haltigen-Katalysatoren,
25 vorzugsweise Festbettkatalysatoren, wie beispielsweise im OCTOL-Prozeß (siehe oben).

Das Isobuten bzw. die Isobuten aufweisende Fraktion kann in hohen Selektivitäten zu 3-Methylbutanal hydroformyliert werden. Geeignete Katalysatoren dafür sind Rhodiumkomplexe, die ein- oder mehrzählige Phosphitliganden enthalten. Geeignete
30 einzählige Phosphitliganden sind beispielsweise Triarylphosphite, deren Arylgruppen sowohl in ortho-Stellung zum Phosphit-Sauerstoff eine sperrige Gruppe aufweisen als auch in m- oder

p-Stellung substituiert sind, wie z. B. Tris(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)phosphit Die Hydroformylierung von Isobuten unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das aus Rhodium und einem Bisphosphit besteht, wird beispielsweise in den Patentschriften US 4,668,651, US 4,769,498 und WO 85/03702 beschrieben.

5

Optional kann die abgetrennte Isobutenfraktion teilweise in die vorgeschalteten Hydroformylierungsstufen zurückgeführt werden. Werden vom Isobuten die gesättigten Kohlenwasserstoffe getrennt, kann es vollständig zurückgeführt werden.

- 10 Die Hydroformylierung von 2-Butenen bzw. 2-Butenen aufweisenden Fraktionen kann mit Hilfe von verschiedenen Katalysatoren durchgeführt werden, wobei üblicherweise ein Gemisch aus 2-Methylbutanal und Valeraldehyd entsteht. In den meistens Fällen ist 2-Methylbutanal das Hauptprodukt. Die Verwendung von unmodifizierten Kobaltkatalysatoren als Katalysator für die Hydroformylierung von 2-Butenen wird in
- 15 EP 0 646 563 und die Verwendung von unmodifiziertem Rhodium wird in EP 0 562 451 beschrieben. Weiterhin kann für die Hydroformylierung von 2 Butenen das gleiche Katalysatorsystem, das für die Hydroformylierung von Isobuten eingesetzt wird, nämlich ein Komplex aus Rhodium und einzähniges Triarylphosphit verwendet werden. Hohe Selektivitäten an Valeraldehyd können bei der Verwendung eines Katalysators, bestehend aus
- 20 Rhodium und sperrigen aromatischen Bisphosphiten, erhalten werden, wie sie beispielsweise in EP 0 213 639 beschrieben werden. Allerdings sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für ein technisches Verfahren gering.

- Wie oben ausgeführt ist, können die im Einsatzstoff vorliegenden Olefine getrennt oder
- 25 gemeinsam hydroformyliert werden. Wenn der Linearität der Endprodukte keine große Bedeutung zukommt, ist es zweckmäßig die Olefine gemeinsam zu hydroformylieren. Ist dagegen ein möglichst wenig verzweigtes Endprodukt erwünscht, ist es erforderlich, die Hydroformylierung in mindestens zwei Stufen durchzuführen. Im Falle eines C₄-Olefinmischungs bedeutet der letztere Fall, dass im ersten Reaktor 1-Buten und gegebenen-
- 30 falls Isobuten umgesetzt wird und in dem/den nachgeschalteten Reaktor(en) die restlichen Olefine.

Aus den Hydroformylierungsgemischen wird nach bekannten Verfahren der Katalysator abgetrennt. Beispielsweise werden bei Verfahren, bei denen der Rhodium-Katalysator homogen im Reaktionsgemisch vorliegt, der Katalysator destillativ abgetrennt. Bei der
5 Umsetzung in heterogener Phase (zwei flüssige Phasen) erfolgt die Abtrennung des Katalysators durch Phasentrennung (Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organic Compounds, Vol. 1, S. 80, VCH-Verlag, 1996).

10 Die Hydroformylierungsgemische können nach der Entkatalysierung entweder direkt in Verfahrensstufe b) eingesetzt werden oder aber destillativ oder mit anderen Trennmethode in zwei oder mehrere Fraktionen aufgetrennt werden. Insbesondere kann es vorteilhaft sein, das Hydroformylierungsgemisch so aufzuarbeiten, dass eine oder mehrere im wesentlichen Aldehyde aufweisende Fraktionen erhalten werden.

15 **Verfahrensschritt b)**

Die entkatalysierten Hydroformylierungsgemische oder die daraus durch ein Trennverfahren wie z. B. Destillation abgetrennten Aldehyde oder Aldehyd aufweisenden Fraktionen werden im zweiten Verfahrensschritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens hydriert. Dabei können die Hydroformylierungsgemische getrennt oder gemeinsam hydriert werden. Durch die
20 Hydrierung entstehen aus den Aldehyden die entsprechenden gesättigten Alkohole. Dies sind, wenn C₅-Aldehyde hydriert werden, n-Pentanol, 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol.

Zur Hydrierung können z. B. Nickel-, Kupfer-, Kupfer/Nickel-, Kupfer/Chrom-, Kupfer/Chrom/Nickel-, Zink/Chrom-, Nickel/Molybdän-Katalysatoren verwendet werden.
25 Die Katalysatoren können trägerfrei sein, oder die hydrieraktiven Stoffe bzw. ihre Vorläufer können auf Trägern, wie beispielsweise Siliziumdioxid oder Aluminiumdioxid, aufgebracht sein. Bevorzugte Katalysatoren, an denen die Hydroformylierungsgemische hydriert werden, weisen jeweils 0,3 bis 15 Massen-% Kupfer und Nickel sowie als Aktivatoren 0,05 bis 3,5 Massen-% Chrom und vorteilhaft 0,01 bis 1,6 Massen-%, vorzugsweise 0,02 bis
30 1,2 Massen-% einer Alkalikomponente auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Aluminiumoxid und Siliziumdioxid auf. Die Mengenangaben beziehen sich auf den noch

nicht reduzierten Katalysator. Die Alkalikomponente ist optional. Die Katalysatoren werden vorteilhaft in einer Form eingesetzt, in der sie einen geringen Strömungswiderstand bieten, z. B. in Form von Granalien, Pellets oder Formkörpern, wie Tabletten, Zylindern, Strangextrudaten oder Ringen. Sie werden zweckmäßig vor ihrem Einsatz aktiviert, z. B.
5 durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

Die Hydrierung, bevorzugt eine Flüssigphasenhydrierung, wird im Allgemeinen bei einem Gesamtdruck von 0,5 bis 50 MPa, insbesondere von 1,5 bis 10 MPa durchgeführt. Eine Hydrierung in der Gasphase kann auch bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden, wobei
10 dann entsprechend große Gasvolumina vorliegen. Werden mehrere Hydrierungsreaktoren eingesetzt, können die Gesamtdrücke in den einzelnen Reaktoren innerhalb der genannten Druckgrenzen gleich oder verschieden sein. Die Reaktionstemperaturen können bei der Hydrierung in flüssiger oder gasförmiger Phase in der Regel von 120 bis 220 °C, insbesondere von 140 bis 180 °C betragen. Solche Hydrierungen sind beispielsweise in den
15 Patentanmeldungen DE 198 42 369 und DE 198 42 370 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich verwiesen wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung bevorzugt in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Das benötigte Wasser kann im Reaktorzulauf enthalten sein. Es ist jedoch auch
20 möglich, Wasser an geeigneter Stelle in die Hydrierapparatur einzuspeisen. Bei Gasphasenhydrierung wird Wasser zweckmäßig in Form von Wasserdampf zugeführt. Ein bevorzugtes Hydrierverfahren ist die Flüssigphasenhydrierung unter Zusatz von Wasser, wie sie beispielsweise in DE 100 62 448 beschrieben ist. Besonders bevorzugt wird Hydrierung bei einem Wassergehalt von 0,05 bis 10 Massen-%, insbesondere 0,5 bis 5 Massen-%, ganz besonders 1
25 bis 2,5 Massen-% durchgeführt. Der Wassergehalt wird dabei im Hydrieraustrag bestimmt.

Die aus der Hydrierung erhaltenen Gemische können entweder direkt in Verfahrensstufe c) eingesetzt werden oder aber destillativ oder mit anderen Trennmethoden in zwei oder mehrere Fraktionen aufgetrennt werden. Insbesondere kann es vorteilhaft sein, das
30 Hydrierungsgemisch so aufzuarbeiten, dass eine oder mehrere im wesentlichen Alkohole mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisende Fraktionen erhalten werden.

Wenn ausgehend von einem C₄-Kohlenwasserstoffschnitt ein Teil der darin enthaltenen linearen Olefine innenständig hydroformyliert wird, kann es zweckmäßig sein, das daraus durch Hydrierung entstandene 2-Methylbutanol ganz oder teilweise abzutrennen.

5

Verfahrensschritt c)

Aus dem nach der Hydrierung gemäß Schritt b) enthaltenen Alkoholgemisch bzw. den Alkoholen oder Alkohol aufweisenden Fraktionen werden in dem dritten Verfahrensschritt c) durch Wasserabspaltung die entsprechenden 1-Olefine hergestellt. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird diese Dehydratisierung in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase an suspendierten oder stückigen im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Die Wasserabspaltung wird wegen der einfachen Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch bevorzugt an festen Katalysatoren im Temperaturbereich von 200 bis 500 °C in der Gas- oder Gas/Flüssig-Mischphase durchgeführt. Bevorzugt wird eine kontinuierliche Dehydratisierung an im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt. Als Katalysatoren können Oxide der Erdalkalimetalle, des Aluminiums, Indiums, Galliums, des Siliziums, Scandiums, Yttriums, Lanthans, Titans, Zirkoniums, Thoriums sowie der Seltenen Erden verwendet werden. Es können auch Mischoxide und Kombinationen der obigen Oxide eingesetzt werden. Bei einigen Katalysatoren kann durch Zugabe von Alkalioxiden eine bestimmte Acidität eingestellt werden.

Aus der wissenschaftlichen Fachliteratur sind beispielsweise folgende geeigneten Katalysatoren bekannt:

- 25 NiO/Al₂O₃; CuO/Al₂O₃; Al₂O₃ (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997), 121 (2-3), S. 157-159);
ZrO₂; sulfatisiertes ZrO₂ (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997), 118 (1), S. 88-89);
Al₂O₃; Co₂O₃; ThO₂; In₂O₃ (J. Catal. (1988), 110 (2), S. 416-418);
HfO₂/ZrO₂ (J. Phys. Chem. (1980), 84 (1), 55-56);
Al₂O₃/Na₂O; ThO₂ (J. Catal. (1981), 68 (2), S. 383-387);
- 30 ThO₂ (J. Org. Chem. (1967), 32 (11), 3386-3389);
La₂O₃ (Z. Phys. Chem. (1985), 144, S. 157-163);

Ga_2O_3 (J. Org. Chem. (1977), , 44 (13), S. 2142-2145);

ThO_2 ; Al_2O_3 (J. Org. Chem. (1972), 37 (8), S. 1240-1244);

Vorzugsweise erfolgt die Auswahl der Katalysatoren und der Reaktionsbedingungen so, dass
5 die Bildung von Nebenprodukten, wie beispielsweise von Ethern sowie die Isomerisierung der
gebildeten 1-Olefine zu Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen weitgehend vermieden
wird. Für die Herstellung der 1-Olefine aus den primären Alkoholen durch Wasserabspaltung
im Verfahrensschritt c) werden im erfindungsgemäßen Verfahren deshalb bevorzugt basische
oder stark basische Katalysatoren eingesetzt. Die eingesetzten Katalysatoren weisen als
10 Hauptkomponenten Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) sowie
Alkalimetall- und/oder Erdalkalioxide auf. Als weitere Komponenten können im Katalysator
Titandioxid, Siliziumdioxid und/oder Thoriumoxid mit 0,01 bis 3 Massen-%, bevorzugt 0,5
bis 5 Massen-% enthalten sein.

15 Der Anteil an basischen Metalloxiden (Hydroxide werden in Oxide umgerechnet) im
Katalysator beträgt bevorzugt von 0,01 bis 10 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5
Massen-%, insbesondere bevorzugt von 0,1 bis 3 Massen-%. Bevorzugte Alkalimetalloxide
sind Natrium- und/oder Kaliumoxid. Als Erdalkalimetalloxide werden bevorzugt
Magnesium-, Strontium- und/oder Bariumoxid eingesetzt. Als Katalysator in Schritt c) wird
20 ganz besonders bevorzugt ein mit Bariumoxid (BaO) modifiziertes γ -Aluminiumoxid,
welches formal aus Bariumoxid und Aluminiumoxid besteht, verwendet.

Bevorzugt werden γ -Aluminiumoxide mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 350 m^2/g ,
bevorzugt 120 bis 250 m^2/g (bestimmt durch N_2 -Absorption gemäß DIN 66131) eingesetzt.

25 Die Katalysatoren werden nach bekannten Methoden hergestellt. Gängige Methoden sind
beispielsweise Fällung, Tränkung oder Besprühung eines Al_2O_3 -Körpers mit einer
entsprechenden Salzlösung und anschließende Calcinierung.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern,
30 Strangextrudate oder Ringen eingesetzt.

Bei der kontinuierlichen Wasserabspaltung können unterschiedliche Verfahrensvarianten eingesetzt werden. Der Verfahrensschritt c) kann z. B. adiabatisch, polytrop oder praktisch isotherm, d. h. mit einer Temperaturdifferenz von typischerweise kleiner als 10 °C, durchgeführt werden. Der Verfahrensschritt kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

5. Im letzteren Fall können alle Reaktoren, zweckmäßig Rohrreaktoren, adiabatisch oder praktisch isotherm betrieben werden. Ebenfalls ist es möglich, einen oder mehrere Reaktoren adiabatisch und die anderen praktisch isotherm zu betreiben. Bevorzugt wird die Wasserabspaltung im geraden Durchgang betrieben. Sie kann jedoch auch unter Produktrückführung betrieben werden. Bei Betrieb im geraden Durchgang beträgt die spezifische Katalysatorbelastung 0,01 bis 30 bevorzugt von 0,1 bis 10 kg Alkohol je kg Katalysator und je Stunde. Bei der Wasserabspaltung gemäß Verfahrensschritt c) beträgt die Temperatur in der Katalysatorschicht vorzugsweise von 200 bis 450 °C, insbesondere von 250 bis 350 °C. Die Wasserabspaltung (Dehydratisierung) kann unter vermindertem Druck, Überdruck oder bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt werden.

15

Das Edukt der Verfahrensstufe c) kann in reiner Form oder in Verdünnung in den Dehydratisierungsreaktor gefahren werden. Als Verdünnungsmittel können inerte Gase oder Gasgemische, wie beispielsweise Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Synthesegas, Methan oder Wasserdampf, oder unter Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel, die vom Reaktionsaustrag leicht abgetrennt werden können, eingesetzt werden.

20

Um eine möglichst hohe Selektivität hin zur 1-Olefin Bildung zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nur ein Teilumsatz des eingesetzten Alkohols angestrebt wird. Bevorzugt wird die Verfahrensstufe c) so ausgeführt, dass der Umsatz im geraden Durchgang von 30 bis 90 % beträgt.

25

Als Produkt der Verfahrensstufe c) wird ein zumindest ein 1-Olefin aufweisendes Gemisch erhalten. Das Reaktionsgemisch wird vorzugsweise in das/die entstandene 1-Olefin(e), den/die primären Alkohol(e) und gegebenenfalls Nebenprodukte, wie beispielsweise Ether oder Carbonylverbindungen, wie z. B. Aldehyde, aufweisende Fraktionen getrennt. Die Trennung kann z. B. durch Destillation erfolgen. Die nach der Trennung erhaltene

30

Olefinfraktion kann optional zu reinem 1-Olefin aufgearbeitet werden. Die Alkohol aufweisende Fraktion, die den nicht umgesetzten Alkohol aufweist, wird vorzugsweise in die Dehydratisierung zurückgeführt. Das beispielsweise bei der Dehydratisierung von 1-Hydroxyalkan als Nebenprodukt entstandene Aldehyd (Octanal) kann nach Hydrierung zum entsprechenden Alkohol wiederverwendet werden und bedingt somit keinen Stoffverlust. Die Hydrierung kann in einer gesonderten Hydriervorrichtung durchgeführt werden. Es kann jedoch vorteilhaft sein, die als Nebenprodukte erhaltenen Aldehyde in die der Dehydratisierung vorgelagerte Hydrierung (Schritt b) einzuspeisen. Durch diese Abtrennung der Aldehyde aus dem bei der Dehydratisierung erhaltenen Gemisch, anschließende Hydrierung und Rückführung der erhaltenen Alkohole in die Dehydratisierung können bei der erfindungsgemäßen Dehydratisierung Olefine in einer besonders hohen Selektivität erhalten werden.

Die zumindest ein 1-Olefin aufweisende Fraktion kann optional fraktioniert werden. Die einzelnen Fraktionen können getrennt in der nächsten Synthesestufe eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich, eine oder mehrere Fraktion(en) nicht mehr in die nächste Synthesestufe einzusetzen, sondern anderweitig zu verwenden.

Ist der Ausgangsstoff des erfindungsgemäßen Verfahrens, der in Verfahrensschritt a) eingesetzt wird, beispielsweise ein Kohlenwasserstoffstrom, insbesondere ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch, das Isobuten und lineare Butene aufweist oder aus diesen besteht, wie z. B. Raffinat I oder selektiv hydriertes Crack-C₄, so wird nach Hydroformylierung, Hydrierung und Wasserabspaltung (Verfahrensstufen a) bis c)) ein C₅-Olefin gemisch gewonnen, welches die 1-Olefine 1-Penten, 3-Methylbuten(1) und gegebenenfalls 2-Methylbuten(1) aufweist. 1-Penten hat bei Normaldruck einen Siedepunkt von 30 °C, 2-Methylbuten(1) einen von 31,2 °C und 3-Methylbuten(1) einen von 20,1 °C. Auf Grund der deutlich unterschiedlichen Siedepunkte kann 3-Methylbuten(1) nach dem Verfahrensschritt c) leicht von den beiden anderen Isomeren, die in der erhaltenen, Olefine mit fünf Kohlenstoffatomen aufweisenden 1-Olefinfraktion vorliegen, destillativ abgetrennt werden. 3-Methylbuten(1) ist ein Olefin, für das es einige technische Anwendungen gibt. Beispielsweise wird es zur Modifizierung von Polypropylen verwendet.

Die teilweise oder vollständige Abtrennung des 3-Methylbutens(1) verringert den Verzweigungsgrad im zurückbleibenden Isomerengemisch. Somit weist auch das im nächsten Syntheseschritt entstehende Zielprodukt (C_8 -Olefine) einen geringeren Verzweigungsgrad (Isoindex) auf. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Zielprodukt als Vorstufe für Weichmacheralkohole eingesetzt wird.

Verfahrensschritt d)

Das aus Verfahrensschritt c) erhaltene Produkt kann ganz oder teilweise in die Verfahrensstufe d) überführt werden. Das/die in Verfahrensschritt c) erhaltene(n) Olefin(e) werden bevorzugt unter Bedingungen, unter denen praktisch keine Isomerisierung der Einsatzstoffe und/oder der Produkte durch Verschiebung einer Doppelbindung auftritt, im Verfahrensschritt d) metathetisiert. Dabei entsteht/entstehen unter Ethylenabspaltung ein oder mehrere Olefin(e) mit mittelständiger Doppelbindung. Die Kohlenstoffatom-Zahl der entstandenen Olefine ergibt sich aus der um zwei verminderten Summe der beiden miteinander reagierenden 1-Olefine. Wird ein Gemisch von 1-Olefinen mit der gleichen Kohlenstoff-Zahl n eingesetzt. So haben die Produktolefine die Kohlenstoff-Zahl $(2n-2)$. Werden beispielsweise Gemische eingesetzt, die Olefine mit Kohlenstoff-Zahlen von n und m enthalten, so entstehen Produktolefine mit den Kohlenstoff-Zahlen $(2n-2)$, $(2m-2)$ und $(n+m-2)$. Die maximale Anzahl der im Produktgemisch vorhandenen Olefine ist, ohne Berücksichtigung von Konfigurationsisomere, durch die Summe der verschiedenen Linearkombinationen gegeben. Beispielsweise können aus einem 1-Olefinngemisch mit den C_5 -Olefinen, 1-Penten und 3-Methylbut-1-en, folgende C_8 -Olefine entstehen: Oct-4-en (cis und trans), 2-Methylhept-3-en (cis und trans), und 2,5-Dimethylhex-3-en (cis und trans).

Die Metathese kann in flüssiger homogener Phase oder heterogen an einem festen Katalysator kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Metathese bevorzugt an einem im Festbett angeordneten stückigen Katalysator. Die Umsetzung kann an den bekannten Trägerkatalysatoren, die z. B. Oxide des Wolframs, Molybdäns oder Rhenium enthalten, durchgeführt werden. Um die Isomerisierung der Olefine

und die damit verbundene Bildung von Nebenprodukten weitgehend zu vermeiden, werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Rheniumkatalysatoren eingesetzt.


Als Katalysatoren können beispielsweise die aus der Literatur bekannten Rhenium-
5 Trägerkatalysatoren, Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder auf Mischträgern, wie z. B. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Der Rheniumanteil beträgt bei diesen Katalysatoren von
1 und 20 Massen-%. Zusätzlich können diese Katalysatoren zur Einstellung der Acidität
Alkali- oder Erdalkaliverbindungen aufweisen. Beispiele zur Herstellung und Anwendung
solcher Katalysatoren gibt es z. B. in DE 014 42 597, EP 0 268 525, EP 0 282 313,
10 EP 0 438 134, EP 0 444 264, EP 0 710 638, EP 0 710 639 (Basis Re_2O_7) oder DE 017 67 082,
EP 0 319 065 und EP 0 245 653 (Basis MoO_3), auf deren Inhalt ausdrücklich verwiesen wird.

Der Verfahrensschritt d) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C, im Falle
der Verwendung eines Katalysators auf Basis von Re_2O_7 bevorzugt bei einer Temperatur von
15 20 bis 120 °C, durchgeführt. Die Metathese der 1-Olefine kann in der flüssigen Phase, in der
Gasphase oder in der Flüssig-Gas-Mischphase durchgeführt werden. Bei der Umsetzung in
Strömungsrohren betragen die Reaktionszeiten vorzugsweise von 5 bis 40 Minuten, besonders
bevorzugt von 10 bis 25 Minuten. Weiterhin ist es möglich, die Metathese gemäß
Verfahrensschritt d) in einer Reaktivdestillationskolonne durchzuführen.

20 Der Umsatz beträgt im Verfahrensschritt d) vorzugsweise 25 bis 80 %. Das aus der
Verfahrensstufe d) erhaltene Reaktionsgemisch wird bevorzugt destillativ aufgearbeitet. Nicht
umgesetzte(s) 1-Olefin(e) kann/können in die Verfahrensstufe d) zurückgeführt werden. Das
entstandene Ethylen kann für bekannte Synthesen genutzt werden oder optional bei allein
25 stehenden Anlagen zu C_4 -Olefinen umgesetzt werden, die wiederum als Ausgangsstoff
genutzt werden können.

Eine spezielle bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur
Herstellung eines Gemisches von isomeren Octenen aus einem C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch,
30 das als Olefine Isobuten und lineare Butene enthält. Dabei werden die Olefine im Einsatz-
Kohlenwasserstoffgemisch durch Hydroformylierung zu den entsprechenden C_5 -Aldehyden

umgesetzt, die nach Hydrierung und Wasserabspaltung ein Gemisch isomerer 1-Pentene ergeben. Deren Metathese ergibt unter Ethylenabspaltung die Zielolefine, insbesondere 1-Octen bzw. Octen-Gemische.

- 5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Gemische hergestellt werden, die zumindest ein Olefin mit 8 bis 12 Kohlenwasserstoffatomen aufweisen. Die entstandenen Zielolefine bzw. das Gemisch können/kann als Vorstufe für die Herstellung von vielen weiteren Stoffen, insbesondere von Aldehyden, Alkoholen und/oder Carbonsäuren, insbesondere zur Herstellung von Weichmacheralkoholen verwendet werden. Beispielsweise entsteht durch
- 10 Hydroformylierung und anschließende Hydrierung aus einem erfindungsgemäß hergestellten C₈-Olefingemisch ein Nonanolgemisch (Isononanol), das für die Herstellung von Weichmachern geeignet ist.
- 

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zumindest eines Olefins mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aus
zumindest einem Olefin mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen durch eine vierstufige Synthese,
dadurch gekennzeichnet,
dass
- a) in einem im ersten Verfahrensschritt das zumindest eine Einsatzolefin hydroformyliert wird,
 - b) der im ersten Schritt a) erhaltenen zumindest eine Aldehyd zu dem entsprechenden Alkohol hydriert wird,
 - c) aus dem im zweiten Verfahrensschritt b) erhaltenen zumindest einem Alkohol durch Wasserabspaltung zumindest ein 1-Olefin hergestellt wird und
 - d) aus dem im dritten Verfahrensschritt c) erhaltenen zumindest einem 1-Olefin(en) durch Metathese unter Ethylenabspaltung zumindest ein Olefin gewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Gemisch von Olefinen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird und ein Gemisch von Olefinen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass im zweiten Verfahrensschritt b) als Katalysator ein Nickel-, Kupfer-, Kupfer/Nickel-, Kupfer/Chrom-, Kupfer/Chrom/Nickel-, Zink/Chrom-, Nickel/Molybdän-Katalysator eingesetzt wird.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass im dritten Verfahrensschritt c) die Wasserabspaltung kontinuierlich an einem festen Katalysator durchgeführt wird, der formal aus Aluminiumoxid und Bariumoxid besteht.
5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass im vierten Verfahrensschritt d) ein Rheniumkatalysator, der Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder auf Mischträgern, ausgewählt aus $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ aufweist.

5

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Edukt in Verfahrensschritt a) ein Kohlenwasserstoffstrom eingesetzt wird, der Isobuten und lineare Butene aufweist oder aus diesen besteht.

10

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass Raffinat I oder selektiv hydriertes Crack- C_4 eingesetzt wird.

15

8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 oder 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass aus der nach dem dritten Verfahrensschritt c) erhaltenen 1-Olefinfraktion, die Olefine mit 5 Kohlenstoffatomen enthält, 3-Methylbut-1-en abgetrennt wird.

20

9. Gemisch, zumindest ein Olefin mit 8 bis 12 Kohlenwasserstoffatomen aufweisend, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung eines Gemisches gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden,

25

11. Verwendung gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Weichmacheralkoholen.

12. Verwendung gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Isononanol.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Olefinen oder Olefingemischen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen durch eine vierstufige Synthese aus einem oder mehreren Olefin(en) mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die vierstufige Synthese umfasst die Schritte Hydroformylierung zum Aldehyd, Hydrierung zum Alkohol, Wasserabspaltung zum 1-Olefin und Metathese. Die erhaltenen C₈- bis C₁₂-Olefine können z. B. zur Herstellung von Weichmacheralkoholen, insbesondere Isononanol eingesetzt werden.

